

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100468

(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl. C09K 5/00
F25D 3/00

(21)Application number : 07-258380 (71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO
LTD

(22)Date of filing : 05.10.1995 (72)Inventor : NAKAGAWA YOSHIKAZU
OKA MOTOHIRO

(54) DURABLE COOLANT AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coolant useful as a portable coolant, capable of maintaining cooling performance for a long period of time, by supporting one or both of a refrigerant not containing water of crystallization and a refrigerant containing water of crystallization on a porous material, carrying out cooling by bringing both the refrigerants into contact with each other.

SOLUTION: This coolant carries out cooling by bringing (A) a refrigerant such as ammonium nitrate or ammonium (dihydrogen) phosphate not containing water of crystallization into contact with (B) a refrigerant such as sodium thiophosphate.5 hydrate or strontium hydroxide.8 hydrate. One or both of the component A and the component B are supported on (C1) a porous material such as silica gel or a cellulose (derivative) and the surface of the component B is coated with (C2) a polymer substance such as gum arabic or polyvinylpyrrolidone or the component A is supported on the

component C1 and the surface of the component B is coated with the component C2.

LEGAL STATUS [Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-100468

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 5/00			C 0 9 K 5/00	L
F 2 5 D 3/00			F 2 5 D 3/00	A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-258380

(22) 出願日 平成7年(1995)10月5日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 中川 美和

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 岡 素裕

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐野 静夫

(54) 【発明の名称】 持続性冷却剤およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤とを混合することにより冷却を行う冷却剤において、冷却能を長時間持続させる。

【解決手段】 結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤の一方または両方を多孔質体に担持させて、寒剤の接触面積を小さくする。あるいは、結晶水を含む寒剤の表面を高分子物質で被覆して、寒剤が溶解したときに生じる溶液の粘度を高分子物質によって高める。寒剤の接触面積の低下および生成溶液の浸潤性の低下により、冷却能持続時間が長くなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤を接触させて冷却を行う冷却剤において、結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤の少なくとも一方を多孔質体に担持させることにより冷却能を持続させたことを特徴とする冷却剤。

【請求項2】 結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤を接触させて冷却を行う冷却剤において、結晶水を含む寒剤の表面を高分子物質で被覆することにより冷却能を持続させたことを特徴とする冷却剤。

【請求項3】 結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤を接触させて冷却を行う冷却剤において、結晶水を含まない寒剤を多孔質体に担持させ、結晶水を含む寒剤の表面を高分子物質で被覆することにより冷却能を持続させたことを特徴とする冷却剤。

【請求項4】 前記多孔質体は、シリカゲル、アルミナ、セルロース、セルロース誘導体、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、ヒドロキシルアパタイト、ポリビニルアルコールまたはポリスチレンから成ることを特徴とする請求項1または請求項3に記載の冷却剤。

【請求項5】 前記高分子物質は、アラビアゴム、セルロース、セルロース誘導体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールまたはポリビニルピロリドンから成ることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の冷却剤。

【請求項6】 前記結晶水を含まない寒剤は、硝酸アンモニウム、燐酸アンモニウム、燐酸2水素アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、燐酸ナトリウムもしくは尿素の中の1またはこれらの2以上の組み合わせから成ることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の冷却剤。

【請求項7】 前記結晶水を含む寒剤は、チオ硫酸ナトリウム・5水和物、燐酸水素2ナトリウム・12水和物、炭酸ナトリウム・10水和物、硫酸ストロンチウム・10水和物もしくは水酸化ストロンチウム・8水和物の中の1またはこれらの2以上の組み合わせから成ることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の冷却剤。

【請求項8】 寒剤を溶解した溶液を多孔質体に浸潤させた後乾燥して、寒剤を多孔質体に担持させることを特徴とする請求項1または請求項3に記載の冷却剤の製造方法。

【請求項9】 スプレーコーティング法またはメカノケミカル法によって結晶水を含む寒剤の表面を高分子物質で被覆することを特徴とする請求項2または請求項3に記載の冷却剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は寒剤を水に溶解または接触させたときに生じる吸熱現象を利用した冷却剤に

関するものであり、より詳しくは、結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤を接触させて冷却を行う冷却剤の冷却能持続時間の長期化に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 硝酸アンモニウムのような無機塩類から成る寒剤を水に溶解させたとき、あるいは寒剤に水を吸収させたときに生じる吸熱現象を利用した冷却剤がある。このような冷却剤は、任意の時に吸熱現象を生じさせることができるため、携帯用冷却剤として使用することができて便利である。携帯用冷却剤として使用する場合、寒剤の粒子と水または水を含有する物質の粒子とをあらかじめ隔離しておき、使用直前に両者を混合する。例えば、内袋と外袋の二重の包装による隔離を行い、包装体を叩いたり折り曲げたりして内袋を破裂させることで、内袋の粒子と外袋の粒子を接触させて吸熱を開始させる製品が知られている。

【0003】 水を含有する物質としては水と物すなわち結晶水を含む化合物が用いられている。結晶水を含む化合物から結晶水を吸収した寒剤は、溶解して液状となる。また結晶水を供与した寒剤の一部も溶解する。これらが混合した溶解液が未溶解の結晶水を含まない寒剤に浸潤していき、全ての寒剤が水を吸収する。したがって、結晶水を含まない寒剤の粒子と結晶水を含む寒剤の粒子とを接触させる場合の冷却は、(1) 結晶水を含む寒剤粒子との接触による結晶水を含まない寒剤への結晶水の移動と寒剤の溶解、(2) 寒剤溶解液の寒剤粒子への浸潤と寒剤粒子の水の吸収および溶解の2段階で進行する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、溶解時に吸熱する性質を有する無機塩類は一般に水への溶解速度が大きい。このため、寒剤を水に溶解させる方法の冷却剤では、寒剤が短時間に溶解してしまい、冷却の持続時間が短いという問題があった。また、寒剤を水と物と接触させる方法の冷却剤においても、寒剤の溶解が始まると水が速やかに浸潤するため、冷却能を長時間保持することは困難であった。

【0005】 本発明は、結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤とを混合することにより冷却を行う冷却剤において、冷却能を長時間持続させることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、前述の冷却進行の2段階の一方または両方を遅らせることで達成することができる。具体的には、本発明では、結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤を接触させて冷却を行う冷却剤において、結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤の少なくとも一方を多孔質体に担持させる。寒剤のうちの一方または両方を多孔質体に担持させることにより、結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤の接触面積が減少する。このため、結晶水を含む寒剤から結晶水

を含まない寒剤への結晶水の移行が遅くなって、冷却能が長時間持続する。しかも、寒剤が溶解して液状になった物質の伝搬すなわち水の浸潤が多孔質体によって妨げられるため、冷却能はさらに長時間持続する。

【0007】また、本発明では、結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤を接触させて冷却を行う冷却剤において、結晶水を含む寒剤の表面を高分子物質で被覆することによっても、冷却能の長時間維持を図る。結晶水を含む寒剤の表面を被覆することにより、結晶水を含む寒剤から結晶水を含まない寒剤への結晶水の移行速度が低下して、冷却能が持続する。また、高分子物質が電解質溶液の粘度を高める性質を有するときは、寒剤が溶解して液状になった物質の伝搬すなわち水の浸潤の速度も低下する。これにより冷却能はさらに長時間持続する。

【0008】結晶水を含まない寒剤を多孔質体に担持させ、結晶水を含む寒剤の表面を高分子物質で被覆するようにしてもよい。この場合、冷却能の長時間維持が助長されることになる。

【0009】寒剤を担持する多孔質体は、シリカゲル、アルミナ、セルロース、セルロース誘導体、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、ヒドロキシルアパタイト、ポリビニルアルコールまたはポリスチレンから作成し、結晶水を含む寒剤の表面を被覆する高分子物質は、アラビアゴム、セルロース、セルロース誘導体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールまたはポリビニルピロリドンから作成する。

【0010】結晶水を含まない寒剤としては、硝酸アンモニウム、燐酸アンモニウム、燐酸2水素アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、燐酸ナトリウムまたは尿素を単独で、あるいは組み合わせて用いる。結晶水を含む寒剤としては、チオ硫酸ナトリウム・5水和物、燐酸水素2ナトリウム・12水和物、炭酸ナトリウム・10水和物、硫酸ストロンチウム・10水和物または水酸化ストロンチウム・8水和物を単独で、あるいは組み合わせて用いる。

【0011】本発明の冷却剤は、寒剤を溶解した溶液を多孔質体に浸潤させた後乾燥することによって寒剤を多孔質体に担持させて製造する。また、スプレーコーティング法またはメカノケミカル法によって結晶水を含む寒剤の表面を高分子物質で被覆して製造する。

【0012】

【発明の実施の形態】寒剤を多孔質体に担持させる第1の実施形態の冷却剤について説明する。結晶水を含まない寒剤としては、硝酸アンモニウム、燐酸アンモニウム、燐酸2水素アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、燐酸ナトリウム等の無機塩類および尿素が適している。使用目的によっては、水に溶解または水を吸収して吸熱する性質を有する物質であれば、他の無機化合物や尿素以外の有機化合物を用いてもかまわない。

【0013】上記の化合物は溶解熱すなわち吸熱量がそれぞれ異なっており、いずれを選択するかによって冷却温度が変わる。所望の冷却温度に応じて適当な化合物を選択すればよい。また、2つ以上を組み合わせることによって、任意の冷却温度を得ることも可能である。さらに、各化合物の水への溶解速度は大きいもののそれぞれ異なっており、2つ以上の化合物を組み合わせ使用する場合の比率を調節することにより、略一定の冷却温度が継続する時間を調整することができる。

【0014】結晶水を含む寒剤としては、チオ硫酸ナトリウム・5水和物、燐酸水素2ナトリウム・12水和物、炭酸ナトリウム・10水和物、硫酸ストロンチウム・10水和物もしくは水酸化ストロンチウム・8水和物を用いる。これらの水和物は結晶水の結合力すなわち結晶水の放出能力が異なっており、水和物の選択によっても冷却の継続時間を多少調節することができる。複数の水和物を組み合わせて使用してもよく、結晶水の結合強度が過大でなければ用途に応じて他の水和物を用いてもよい。

【0015】多孔質体の材料としては、入手が容易であるとともに多孔質体の形成が容易なシリカゲル、アルミナ、セルロース、セルロース誘導体、アクリル酸-メタクリル酸共重合体、ヒドロキシルアパタイト、ポリビニルアルコールまたはポリスチレンを用いる。

【0016】多孔質体は冷却剤の混合を容易にするために粒状に形成する。粒子径は1 μ m~20mmの範囲で用途に応じて設定し、多孔質体の孔径は0.001~50 μ m、多孔質体の空隙率は50~99%が好ましい。多孔質体には、結晶水を含まない寒剤を担持させることも、結晶水を含む寒剤を担持させることも可能である。さらには両者を別々の多孔質体に担持させるようにしてもよい。

【0017】寒剤は次のようにして多孔質体に担持させる。まず、寒剤を水に溶解する。結晶水を含まない寒剤として尿素を用いるときにはアルコールに溶解させてもよい。多孔質体に担持される寒剤の量を高めるために、寒剤溶液の濃度は高くしておくのが望ましい。この寒剤溶液に粒状にした多孔質体を浸し暫時放置する。これにより寒剤溶液が多孔質体の空隙に浸潤していく。このとき、微量の界面活性剤を溶液に添加しておけば、多孔質体の空隙への溶液の浸潤速度を速めることができる。また、攪拌や超音波等により振動を与えて多孔質体から空気を脱気させるのも有効である。

【0018】寒剤溶液を十分に浸潤させた後、多孔質体を溶液から取り出し乾燥する。寒剤溶液への浸漬と乾燥を繰り返し行って寒剤担持量を高めるようにしてもよい。多孔質体が結晶水を含む寒剤を担持するためのものであるときは、常温・常圧で自然乾燥させる。これにより無機化合物の水和物の結晶が析出する。一方、多孔質体が結晶水を含まない寒剤を担持するためのものである

ときには、常温常圧で自然乾燥させて付着水を除去した後、加熱または減圧を行って徹底的に乾燥させる。加熱や減圧乾燥を行うことによって、自然乾燥により結晶水を含む形で析出した結晶から結晶水が奪われる。これにより、結晶構造が壊れて内部に空間を有する非晶質状態になり、水に対して親和性の高い構造が得られる。

【0019】多孔質体に担持させないで使用する寒剤も粉碎して粒状にしておき、寒剤を担持した多孔質体との混合を容易にする。両者を接触させることにより冷却が開始される。携帯用冷却剤として使用する場合は、機械的強度が比較的弱く水分を透過させない仕切材を有する包装体に両者を分離して収容して、使用直前に仕切材を破裂させて冷却を行うようにする。結晶水を含まない寒剤および結晶水を含む寒剤の双方を多孔質体に担持させたときも同様である。

【0020】このように、寒剤を多孔質体に担持させた冷却剤では、結晶水を含まない寒剤と結晶水を含む寒剤との接触面積が低下して、前述の2段階の冷却進行における(1)の段階を遅くすることができる。したがって、冷却能の持続時間が長くなる。また、結晶水を含まない寒剤を多孔質体に担持させたときには、その寒剤の溶解液の浸潤が多孔質体によって妨げられて(2)の段階も遅くなる。このため、冷却能が一層長時間持続する。

【0021】結晶水を含む寒剤の表面を高分子物質で被覆する第2の実施形態の冷却剤について説明する。結晶水を含む寒剤および結晶水を含まない寒剤は、上記第1の実施形態で示したものをを用いる。寒剤を被覆する高分子物質としては、電解質溶液に溶解または懸濁しその粘度を高める性質が顕著なものが特に好ましい。具体的には、アラビアゴム、セルロース、セルロース誘導体、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールおよびポリビニルピロリドンを使用する。

【0022】結晶水を含む寒剤は粉碎して粒状にしておき、その表面を高分子物質で被覆する。寒剤粒子の全表面を高分子物質で被覆してもよいし、表面の一部のみを被覆してもよい。高分子物質による寒剤粒子表面の被覆は2通りの方法で行う。

【0023】第1の方法はスプレーコーティング法で、高分子物質を溶剤にあらかじめ溶解または懸濁させておき、この液を寒剤粒子に噴霧する。この方法では主として親水性高分子を用いるが、疎水性高分子を混合してもよい。高分子を含む液を噴霧した後、寒剤粒子を乾燥して溶剤を除去する。この方法は、寒剤粒子の全表面を高分子物質で被覆するのに適している。

【0024】第2の方法はメカノケミカル法で、寒剤粒子と高分子物質の微細な粒子とを処理容器中で衝突、混合させ、その物理的エネルギーで寒剤粒子表面を改質するとともに寒剤粒子表面に高分子物質を付着させるもの

である。高分子物質の付着量や寒剤粒子の被覆面積は、寒剤粒子と高分子物質粒子の粒径比および両粒子の混合量によって決定される。この方法は、寒剤粒子の表面の一部を被覆するのに適している。寒剤粒子径は $1\mu\text{m}$ ～ 20mm 、被覆率は2～99%にするのが好ましい。

【0025】結晶水を含まない寒剤も粉碎して粒状にしておき、上記いずれかの方法で調整した結晶水を含む寒剤粒子と混合させて冷却を行う。このとき、結晶水を含む寒剤粒子表面は高分子物質によって被覆されているため、結晶水を含まない寒剤への結晶水の移行速度が低下する。こうして前述の2段階の進行のうち(1)の段階を遅らせることができる。

【0026】さらに本実施形態においては、電解質溶液に溶解または懸濁しその粘度を高める性質が顕著な高分子物質を使用しているため、寒剤が結晶水に溶解して電解質溶液になったとき、その溶液粘度が著しく高くなって流動性が大きく低下する。これにより寒剤溶液の寒剤粒子への浸潤速度が低下して、(2)の段階の進行も遅くなる。

【0027】この冷却剤は、両段階の遅延により冷却能が長時間持続する。携帯用冷却剤とするときの使用方法は前述の通りである。

【0028】以上本発明の2つの実施形態について説明したが、これらを組み合わせることも可能である。すなわち、結晶水を含まない寒剤を多孔質体に担持させ、結晶水を含む寒剤を高分子物質によって被覆するのである。このような冷却剤では、多孔質体による接触面積の低下および生成した寒剤溶液の浸潤妨害と、高分子物質による結晶水移動の低下および寒剤溶液の浸潤の低下とが相俟って、冷却能が一層長時間に亘って保持される。

【0029】

【実施例】本発明の冷却剤の実施例について説明する。平均粒子径 3mm 、平均孔径 $20\mu\text{m}$ のメチルセルロースの発泡ビーズを、アルキルフェノキシポリエチレングリコール型非イオン性界面活性剤を0.1%含む飽和硝酸アンモニウム水溶液に6時間浸漬した後、室温で乾燥後さらに 70°C で12時間乾燥した。この浸漬、乾燥の操作を3回行って、硝酸アンモニウムとメチルセルロースの重量比が4:1の硝酸アンモニウム担持多孔質体を得た。一方、平均粒子径 3mm の水酸化ストロンチウム・8水和物の表面に5%ポリビニルピロリドン(PVP)エタノール溶液をスプレーコーティングし、室温で乾燥させて、PVPと水酸化ストロンチウム・8水和物の重量比が1:8のPVP被覆水酸化ストロンチウム・8水和物を得た。

【0030】これらの硝酸アンモニウム担持多孔質体およびPVP被覆水酸化ストロンチウム・8水和物と未処理の硝酸アンモニウム粒子および未処理の水酸化ストロンチウム・8水和物粒子とを下記の表に示したように組み合わせ、4種の試料を調製し、冷却能の持続時間

を求めた。冷却能の持続時間は、室温30℃、無風の条件下で、試料をガラスビーカーに入れてガラス棒でよく混合し、ガラスビーカー表面の温度が10℃以下に保持

される時間として測定した。

【0031】

【表1】

	試料1	試料2	試料3	試料4
硝酸アンモニウム担持 多孔質メチルセルロース	50g	—	50g	—
硝酸アンモニウム	—	40g	—	40g
PVP被覆 水酸化ストロンチウム・8水和物	—	90g	90g	—
水酸化ストロンチウム・8水和物	80g	—	—	80g
冷却能持続時間 冷却剤表面温度10℃以下 外温30℃、無風	50分	70分	80分	20分

【0032】試料1と試料2はそれぞれ第1の実施形態と第2の実施形態に対応するものであり、試料3は両者の組み合わせである。試料4は従来の冷却剤に相当する。この表より明らかなように、本発明の冷却剤は従来の冷却剤の2.5倍以上の冷却能の持続時間を有するものとなっている。

【0033】

【発明の効果】本発明の冷却剤によるときは、簡単な構成によりかつ確実に長時間に亘って冷却能を持続させることができる。しかも多孔質体の孔径や空隙率の設定次第で、冷却能の持続時間を調節することが可能である。

【0034】請求項2の冷却剤によるときは、簡単な構成で確実に冷却能が長時間持続する。しかも高分子物質の量や被覆面積を適宜設定することで、冷却能の持続時間を調節することが可能である。

【0035】請求項3の冷却剤によるときは、多孔質体による寒剤の担持と高分子物質による寒剤表面の被覆の両方の効果により、冷却能の持続時間が一層長くなる。

【0036】請求項4および請求項5の冷却剤では、入

手しやすい多孔質体材料や高分子物質を用いるため、長時間持続性の冷却剤を容易に実現することができる。

【0037】請求項6の冷却剤によると、各化合物の溶解時の吸熱量はそれぞれ異なるため、化合物を適宜選択することにより、所望の温度に近い冷却時温度を実現することができる。また、組み合わせる用いれば、所望の冷却温度の実現が一層容易になる。さらに、これらの化合物の水への溶解速度はそれぞれ異なっているため、組み合わせる用いることにより、長時間に亘って安定した温度で冷却することが可能である。

【0038】請求項7の冷却剤によると、各水和物の結晶水放出能力はそれぞれ異なっているため、水和物の選択によって冷却能の持続時間を調整することが可能になる。

【0039】請求項8の冷却剤製造方法は極めて簡便であり、複雑な装置を用いることなく容易に、長時間持続性の冷却剤を製造することができる。

【0040】請求項9の冷却剤製造方法も簡便であり、長時間持続性冷却剤が容易に製造される。